

# Efecto ejercido por presiones parciales de hidrógeno sobre la eficiencia faradaica, en la reducción electroquímica del dióxido de carbono. Parte A.

## Effect exerted by partial pressures of hydrogen on the faradaic efficiency, in the electrochemical reduction of carbon dioxide. Part A.

De Sousa, Alejandro; Martínez, Yris\*; Hernández, Ricardo; Rojas, Carlos; Useche Keymar.

Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,  
Universidad de Los Andes, Mérida, 5101, Venezuela.

\*[ymartin@ula.ve](mailto:ymartin@ula.ve)

DOI: <https://doi.org/10.53766/CEI/2021.43.02.11>

### Resumen

*La descarga de hidrógeno es una reacción competitiva con la reducción electroquímica del dióxido de carbono en medios acuosos o ácidos, de manera que con el objeto de tratar de inhibirla, en este trabajo se estudió la influencia que ejercen presiones parciales  $CO_2/H_2$  sobre la reducción electroquímica del dióxido de carbono basando el planteamiento en el principio de Le Chatelier. Los estudios voltamperométricos realizados a presión atmosférica indican que la disposición de los electrodos es de suma importancia cuando se obtienen productos gaseosos, ya que estos bloquean la superficie conduciendo a la pérdida del área efectiva del electrodo. Adicionalmente, los estudios voltamperométricos en presencia y ausencia de dióxido de carbono sugieren que la formación del radical anión ocurre a partir de  $-1.8$  V vs Ag/AgCl KCl sat. Los estudios voltamperométricos y de electrólisis a 20 atm para los sistemas buffer sulfato [ $H_2SO_4 / K_2SO_4$  pH=2], mostraron que el electrodo de carbón vítreo sumergido en el buffer sulfato a 20 atm de dióxido de carbono y aplicando  $-1.8$  V genera HCOOH como único producto de reducción del dióxido de carbono con una eficiencia faradaica del 1,8 %. Finalmente, se encontró que las presiones parciales de hidrógeno aplicadas, no ejercen un efecto significativo sobre la eficiencia faradaica del proceso.*

**Palabras clave:** Electroreducción de dióxido de carbono; alta presión; descarga de hidrógeno, diseño de celdas.

### Abstract

*The hydrogen discharge is a competitive reaction in the electrochemical reduction of carbon dioxide in aqueous or acidic media. Thus in order to try to inhibit it. In this paper, we report the influence of partial pressures  $CO_2/H_2$  on the electrochemical reduction of carbon dioxide based on the principle of Le Chatelier. The voltametric studies at atmospheric pressure indicate that the arrangement of the electrodes is of utmost importance when gaseous products are obtained, as they block the surface leading a loss of the effective area of the electrode. Moreover, voltametric studies in the presence and absence of carbon dioxide suggest the radical anion surface formation at  $-1.8$  V vs. Ag/AgCl KCl sat. Voltametric and electrolysis studies at high pressure for sulphate buffer systems [ $H_2SO_4 / K_2SO_4$  pH=2], showed that the glassy carbon electrode in the sulphate buffer under 20 atm. of carbon dioxide and at  $-1.8$  V, generated HCOOH as the only product of carbon dioxide electroreduction with a faradaic efficiency of 1.8%. Finally, it was found that the various hydrogen partial pressures applied did not exert a significant effect on the faradaic efficiency on the HCOOH production, or the charge consumed in the process.*

**Keywords:** Electroreduction of carbon dioxide; high pressure; hydrogen discharge, cell design.

## 1 Introducción

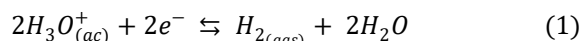
En las últimas décadas la comunidad científica especialmente, los químicos han aumentado su interés en el estudio de la captación, purificación, y transformación del dióxido de carbono en productos de mayor valor agregado (combustibles), esto debido a que el mismo se encuentra en gran abundancia en nuestra atmósfera gracias a las emisiones provocadas por las actividades humanas (Van der Hoenen 2013, Caballero y col., 2007). Adicionalmente, se conoce el dióxido de carbono es una molécula muy estable ya que es la forma gaseosa más oxidada del carbono, con un  $\Delta G$  formación = -394 KJ/mol conduciendo a procesos endotérmicos que consumen gran cantidad de energía (Song y col., 2006). A pesar de esto, y de que la reducción electroquímica del dióxido de carbono implica altos sobrepotenciales, la misma ha sido estudiada intensamente (Shriver y col., 2008, Whipple y col., 2010, Ren y col., 2020, Birhanua y col., 2020).

En general, la reducción electroquímica del dióxido de carbono en medio acuoso procede por la transferencia de dos, cuatro, seis, y ocho electrones, donde los pasos que involucran transferencias multielectrónicas suelen ser más favorables termodinámicamente, ya que los productos de reacción son más estables. En el caso en particular donde solo existe la transferencia de un electrón para formar el radical anión  $\text{CO}_2^-$ , el potencial involucrado es de -1,9 V vs SHE (1 atm, 25 °C) (Qiao y col., 2014, Hori y col., 1994, Elouarzaki y col., 2019). Este alto potencial está asociado a la pérdida de linealidad de la molécula, e influye muchísimo en la reducción electroquímica del dióxido de carbono ya que es el paso determinante en el proceso (Creutz 1983, Benson y col., 2009). Por otro lado, en la electro-reducción del dióxido de carbono, es importante tomar en cuenta el tipo de solvente y la concentración de los reactivos. En medios no acuosos los productos principales son carbonatos, oxalatos y monóxido de carbono (Creutz 1983). Mientras que, en medios acuosos, la selectividad depende del pH. La disponibilidad de iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) en el medio de reacción, afecta tanto el sobrepotencial como la selectividad hacia ciertos productos de reducción (Savéant 2008). Al aumentar el pH, la reducción electroquímica del dióxido de carbono se dificulta ya que los potenciales se hacen más catódicos generándose especies como formiato y oxalato. A pH bajos la electroreducción es selectiva a metano, metanol y formaldehído. Esta selectividad está influenciada por la forma en la que se encuentra el dióxido de carbono en el medio, ya que a  $\text{pH} < 4$  la especie predominante es el  $\text{CO}_2$  disuelto. A pH mayores el  $\text{CO}_2$  se hidroliza para formar  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  los cuales son más difíciles de reducir debido a la repulsión electrostática que sufren sobre la superficie electrodica (Creutz 1983).

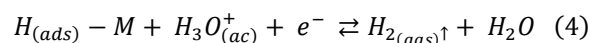
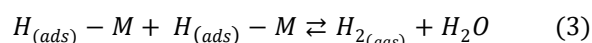
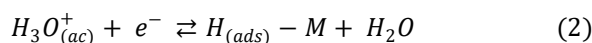
La concentración de dióxido de carbono resulta ser un factor fundamental en el proceso de electroreducción, en

general al aumentar su presión, mayor es su solubilidad, esto viene descrito por la ley de Henry (Hartono y col., 2021). La densidad de corriente catódica aumenta con el aumento de la presión de dióxido de carbono. Por lo que las condiciones óptimas para la obtención de hidrocarburos parecieran ser, altas presiones, medios acuosos y pHs bajos (Vassieliev 1985, Todoroki y col., 1995, Hara y col., 1995, Kudo y col., 1995).

En la mayor parte de los trabajos encontrados en la literatura (Hernández y col 2011, Yaashikaaa y col., 2019, Peng y col., 2013, Bhugun y col., 1994, Bhugun y col., 1996), indican que la electroreducción del dióxido de carbono en medio acuoso o ácido viene acompañada de la descarga de hidrógeno, la cual es una reacción colateral que disminuye la eficiencia faradaica del proceso. La descarga de hidrógeno en un sistema electroquímico, no es más que la generación de hidrógeno gaseoso sobre la superficie de un cátodo, la descarga de hidrógeno en medio ácido sigue la siguiente reacción:



El mecanismo más común propuesto sobre un cátodo metálico es el siguiente:



donde  $\text{H}_{(ads)} - \text{M}$  es el hidrógeno atómico adsorbido químicamente sobre la superficie del cátodo (Quinn y col., 2020). El paso determinante de la reacción es la descarga de hidrógeno (ec. 2) la cual es lenta, por otra parte, la recombinación (ec. 3) es un paso relativamente rápido procede a bajos sobrepotenciales y por último, está la desorción electroquímica representada en la ecuación 4, esta se da a un alto sobrepotencial ( $> 600$  mV) (Devanathan y Stachurski 1964, Eren y Özkaz 2021).

La reacción de descarga de hidrógeno ha sido estudiada sobre diferentes cátodos metálicos, encontrándose que el platino y el paladio son muy catalíticos para esta reacción, mientras que, el hierro también es catalítico pero en menor magnitud (Jaksic´ 1986). Por otro lado las superficies de carbón vítreo y de grafito, también son activas para la descarga de hidrógeno en soluciones ácidas (Brennan y Brown 1972).

La reacción de descarga de hidrógeno tiene un potencial estándar de reducción de 0,0 V (Zeng y Zhang, 2010) sobre platino por lo que, el  $\Delta G^\circ$  es igual a cero, estableciendo un equilibrio entre sus especies en condiciones estándar. Si la reacción de descarga de hidrógeno entra en equilibrio, la misma está sujeta al

principio de Le Chatelier (Jorschick y col., 2017, Chang 2002), por lo que un aumento en la presión parcial de hidrógeno debería desplazar el equilibrio hacia la izquierda, provocando un aumento en la concentración de hidruros sobre la superficie electródica y de iones hidronio en el medio, estableciendo una nueva situación de equilibrio, disminuyendo la carga consumida por la electrólisis del ion hidronio y aumentando la generación de productos hidrocarbonados.

En base a esta premisa, en este trabajo se estudió el efecto que ejercen presiones parciales de hidrógeno en el proceso de reducción electroquímica del dióxido de carbono, en medio ácido (pH=2), donde la superficie electródica era de carbón vítreo

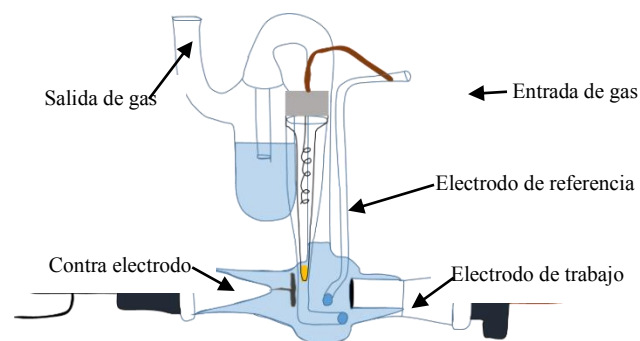
## 2 Materiales y Métodos

### 2.1 Reactivos

Todos los reactivos fueron de alta pureza y se usaron sin tratamiento previo. Las soluciones fueron preparadas en agua 18 M $\Omega$  (Nanopure). Los gases utilizados (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) fueron de calidad UAP (AGA). El electrolito soporte para todas las experiencias fue un buffer sulfato [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M / pH=2]

### 2.2 Condiciones para los estudios voltamperométricos a presión atmosférica.

Los estudios voltamperométricos a presión atmosférica se realizaron, usando un potenciostato-galvanostato, Autolab 20-ecochemie y una celda tipo-L como la que se muestra en la figura 1, este diseño se planteó para solventar los problemas propios de la reacción en estudio. Como electrodo de trabajo se utilizó un disco de carbón vítreo pulido a espejo con un área de 0,279 cm<sup>2</sup>, como electrodo de referencia se utilizó el sistema Ag/AgCl (KCl sat.) y como contraelectrodo se utilizó una placa de platino. Todos los estudios voltamperométricos fueron realizados a 50 mV/s



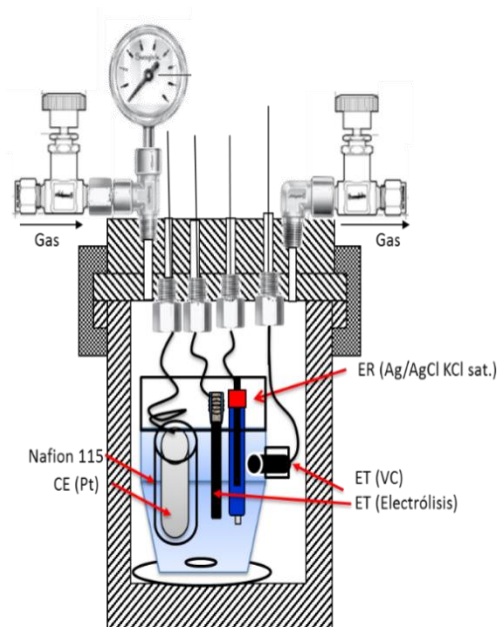
**Fig. 1.** Celda tipo-L utilizada para los estudios electroquímicos a presión atmosférica

### 2.3 Condiciones para los estudios voltamperométricos y

electrólisis a altas presiones.

Para los estudios a altas presiones se utilizó un reactor como el que se muestra en la figura 2, fabricado en acero inoxidable 316 por CITEC-ULA. Los estudios de electrólisis se realizaron empleando un potenciostato modelo Bas-100 (Bioanalytical Sistem) con un módulo de potencia BAS PWR-3.

El diseño de la celda permite realizar los estudios voltamperométricos antes y después de las electrólisis. La figura 2 muestra el esquema de la celda cuyo volumen es de 80 mL. Esta celda está provista de 2 electrodos de trabajo, uno de ellos era utilizado para realizar las voltamperometrías cíclicas y consistía en un disco de carbón vítreo pulido a espejo con un área de 0,279 cm<sup>2</sup>, el segundo electrodo fue utilizado para las electrólisis potenciostática y consistió en una barra de carbón vítreo pulido a espejo con un área de 6,040 cm<sup>2</sup>, como electrodo de referencia se utilizó el sistema Ag/AgCl (KCl sat.) y como contraelectrodo se utilizó una malla de platino cilíndrica. Para separar el ánodo del cátodo se utilizó una membrana de Nafion® 115.



**Fig. 2.** Reactor y Celda.

Adicionalmente, el reactor está provisto de un puerto para toma de muestras gaseosas, las cuales fueron analizadas por cromatografía de gases. La determinación de los productos de las electrólisis potenciostáticas se realizó utilizando: (a) un cromatógrafo de gases (GC) Perkin Elmer Autosystem 900, con

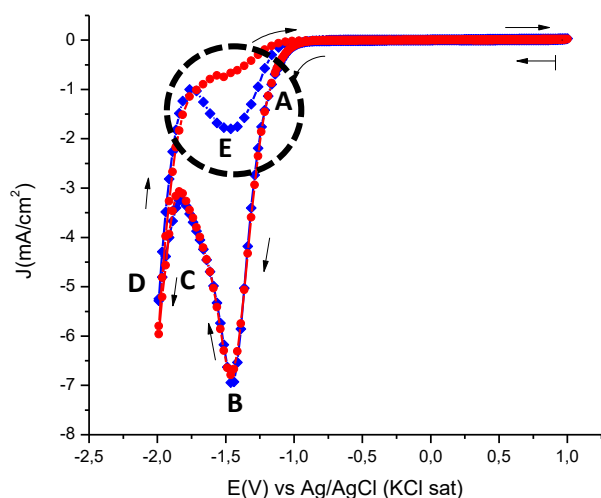
una columna empacada, Carbosphere (6 ft x 1/8''), dotado de un detector de ionización a la llama (FID) y un detector de conductividad térmica (TCD); y (b) un cromatógrafo de

líquidos de alta presión (HPLC) Perkin Elmer modular constituido por una bomba isocrática LC 250, un horno LC 101, un detector de ultra violeta visible LC 290 (UV-Vis LC 290), provisto con una columna Supelco Gel C-610H (30 cm x 7,8 mm). Ambos cromatógrafos fueron acoplados a un integrador Peak Simple 302 y este a su vez a un computador Pentium III con el software Peak Simple 2.83.

### 3 Resultados y Discusión

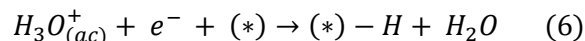
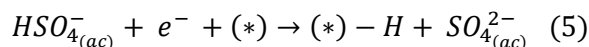
#### 3.1 Estudios voltamperométricos. A presión atmosférica.

Inicialmente se realizó un estudio del sistema utilizando una celda convencional tipo-H con el sistema de tres electrodos mencionados anterior-mente. En la figura 3, se muestra la respuesta del electrodo de carbón vítreo sumergido en el medio electrolítico buffer sulfato, en una ventana de -2,0 a 1,0 V vs (Ag/AgCl KCl sat.) en ausencia y presencia de dióxido de carbono.

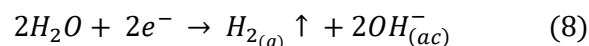
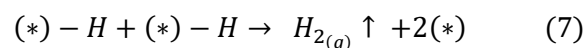


**Fig. 3.** Respuesta voltamperométrica del electrodo de carbón vítreo sumergido en el buffer sulfato. En ausencia (—♦—) y presencia (—●—) de dióxido de carbono.

Como se muestra en la figura 3, en el intervalo de -1,0 V a 1,0 V no se observan señales atribuidas a procesos faradaicos de gran magnitud, la densidad de corrientes que se generan en esta zona se atribuyen a procesos capacitivos de reorganización de la doble capa eléctrica y a señales propias de la composición del electrodo. A partir de -1,0 V (A) existe un aumento en la densidad de corriente catódica hasta que alcanza un pico difusional aproximadamente en -1,5 V (B), este pico se atribuye a la adsorción de hidruros sobre los sitios activos (\*) de la superficie electródica provenientes del ion bisulfato y del ion hidronio (ec. 5 y 6), el cual es un proceso irreversible (Jaksic 1986, Hernández y col., 2011, Rojas 2014.)

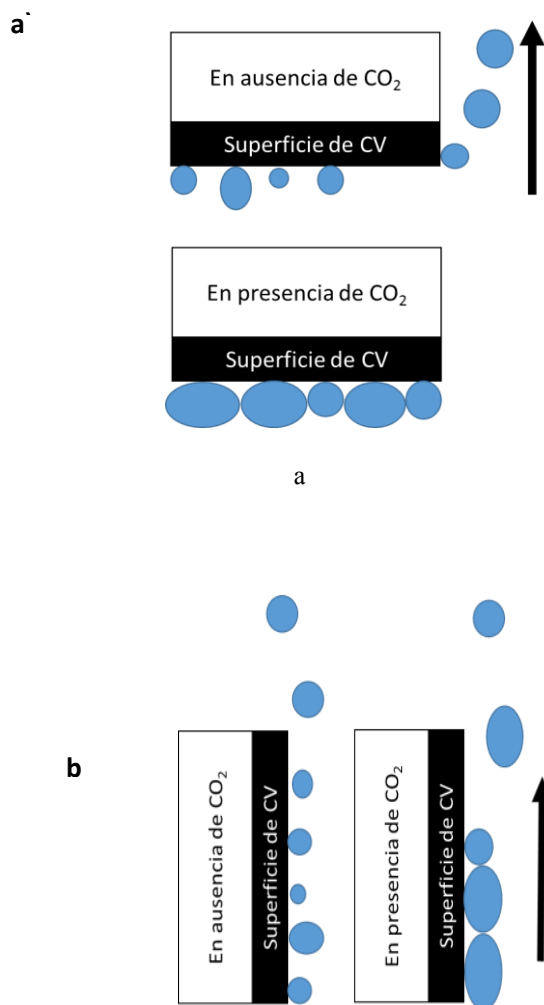


Por otro lado, a partir de -1,8 V se observa un aumento de la densidad de corriente catódica, atribuido a la descarga de hidrógeno (C) producto del reagrupamiento de los hidruros (ec. 7), los cuales dejan sitios activos libres donde se produce la reducción de agua (ec. 8). Este proceso no muestra en ningún momento un pico difusional ya que la concentración de agua es muy elevada comparada con las otras especies en solución. Este fenómeno se incrementa (cinética de reacción), a medida que disminuye la variación del potencial en función del tiempo debido a que el reagrupamiento de los hidruros es mayor (Devanathan y Stachurski 1964, Oğuzhan y Özkar 2021).



En esa misma figura, se pueden apreciar dos pequeñas diferencias entre las respuestas obtenidas en el sistema cuando está en ausencia (—♦—) del dióxido de carbono y cuando está en presencia (—●—) del mismo, en primer lugar se observa que la densidad de corriente catódica, que se atribuye a la reducción de agua -1,8 V (C) es mayor en presencia de dióxido de carbono, de manera que este pequeño incremento se puede atribuir a la reducción del dióxido de carbono sobre la superficie de carbón vítreo. La segunda diferencia se genera en el barrido inverso (sentido anódico) a partir de -2,0 V, en el que se observa que la densidad de corriente catódica disminuye gradualmente (D), debido a que la superficie electródica es bloqueada por la formación de burbujas sobre el electrodo, sin embargo, cuando el sistema en estudio se encuentra en ausencia de dióxido de carbono se observa un aumento de la densidad de corriente a partir de -1,6 V (E), que no se observa en presencia de dióxido de carbono, esta diferencia se debe a la adherencia, forma, tamaño y composición de las burbujas que se generan en la superficie electródica. Este comportamiento puede ser ilustrado en la figura 4. Cuando el sistema se encuentra en ausencia de dióxido de carbono (figura 4a) las burbujas no se adhieren al electrodo, dejando la superficie expuesta, para que ocurra de nuevo la formación de hidruros, lo que se traduce en un aumento de la densidad de corriente catódica. Por otro lado, en presencia de dióxido de carbono (Figura 4b) las burbujas al adherirse a la superficie electródica, disminuyen gradualmente la densidad de corriente. La diferencia entre los tamaños de las burbujas y su interacción con el electrodo se atribuye a la composición de las mismas, en ausencia de dióxido de carbono las burbujas están compuestas de hidrógeno, el cual no interacciona con la superficie electródica. Mientras que en presencia de dióxido de carbono las

burbujas que se forman están atribuidas a algunos de los productos de la reducción del dióxido de carbono, los cuales interactúan más fuertemente con la superficie electródica. En virtud de este resultado fue necesario cambiar la disposición de los electrodos. Por ello, para los estudios posteriores se empleó la celda que se representa en la figura 1, en esta celda la superficie electródica queda perpendicular a la horizontal, con lo que se pretende que las burbujas formadas sean liberadas rápidamente de la superficie electródica (figura 4b).

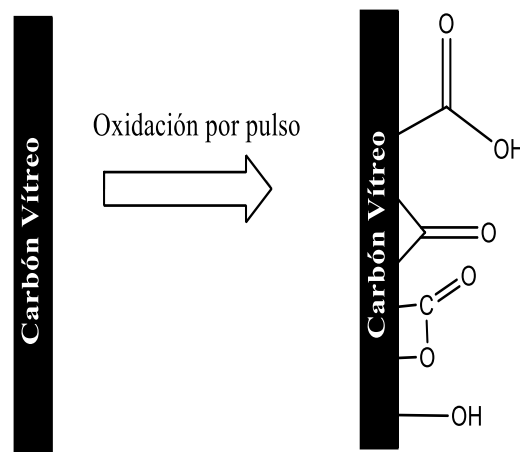


**Fig. 4.** a) Formación de burbujas sobre la superficie electródica en ausencia y presencia de dióxido de carbono utilizando una celda tipo-H. b) Disposición de la superficie electródica de trabajo en la celda tipo-L.

Al utilizar este diseño de celda se observa que la interacción entre las burbujas formadas cuando el sistema está en presencia de dióxido de carbono, se mantiene. De manera que adicionalmente, al cambio de celda, fue necesario realizar un tratamiento previo al electrodo de trabajo para evitar la disminución del área efectiva del electrodo, producto de las burbujas, este tratamiento consistió en aplicar un pulso de potencial de 1,5 V vs

(Ag/AgCl KCl sat.) con una amplitud de 15 segundos en buffer sulfato [ $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{K}_2\text{SO}_4$  pH=2], antes de cada voltamperometría cíclica.

Este tratamiento hace que la superficie electródica sea más hidrofílica (figura 5), ya que se forman grupos funcionales sobre la superficie electródica de trabajo, tales como, ácidos carboxílicos, lactonas, quinonas o alcoholes. Permitiendo esto que el solvente interactúe más fuertemente con la superficie electródica, lo que evita la adherencia de las burbujas (Atogushi y col., 1991, Murray 1980, Jannakoudakis y col., 1990).

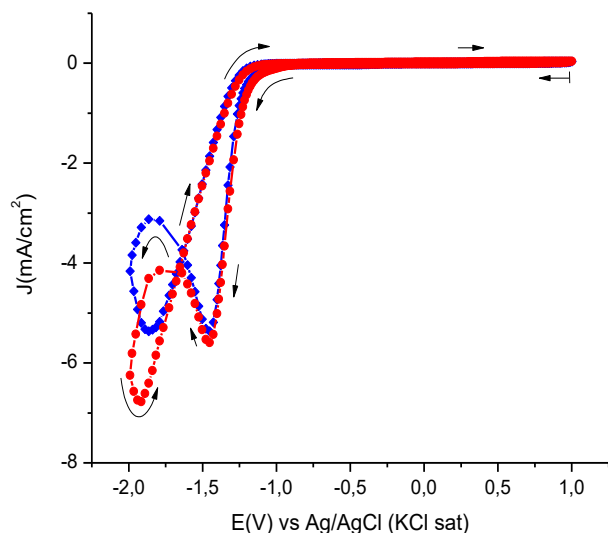


**Fig. 5.** Formación de grupos funcionales sobre la superficie de carbón vítreo.

En la figura 6, se muestra la respuesta voltamperométrica del electrodo de carbón vítreo sumergido en el medio electrolítico buffer sulfato, en ausencia y presencia de dióxido de carbono utilizando la celda con la configuración "L" y con el electrodo previamente activado. De igual forma que el caso anterior (figura 3), se puede observar una corriente catódica a partir de -1,0 V (A), con un pico difusional a -1,5 V (B) el cual está asociado como ya se explicó anteriormente a la formación de hidruros sobre la superficie.

En el barrido inverso (sentido anódico) a partir de -2,0 V, se observa que la densidad de corriente sigue aumentando hasta alcanzar un máximo aproximadamente a -1,8 V (C), luego decae hasta entrecruzarse en -1,6 V (D), este comportamiento está asociado a la reducción masiva de agua (ec. 8), facilitada por el desprendimiento de las burbujas, siendo más evidente a bajas velocidades de barrido debido a que al estar aplicando altos sobrepotenciales por un tiempo mayor, ocurre mayor formación y acoplamiento de hidruros provenientes de la reducción de agua.

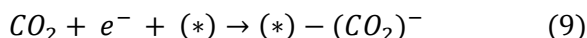




**Fig. 6.** Respuesta voltamperométrica del electrodo de carbono sumergido en el buffer sulfato. En ausencia (—●—) y presencia (—●—) de dióxido de carbono.

Hay que destacar que durante el proceso de reducción de agua también ocurre el proceso de adsorción de hidruros provenientes del bisulfato y del ion hidronio para generar  $H_2$  (ec. 7 y 8).

Al comparar detalladamente las respuestas obtenidas en ausencia y presencia de dióxido de carbono, no se aprecia ningún pico asociado a la reducción del dióxido de carbono, sin embargo, la densidad de corriente asociada a la reducción de agua (C) (-1,8 V vs Ag/AgCl KCl sat.) aumenta, en presencia de dióxido de carbono lo que ya ha sido atribuido a la formación del radical anión  $CO_2^-$  (Qiao y col., 2014, Hori y col 1994) (ec. 9) el cual posteriormente, puede hidrogenarse debido a la alta concentración de hidruros sobre la superficie, formando productos tales como ácido fórmico o formaldehído (Rojas 2014).

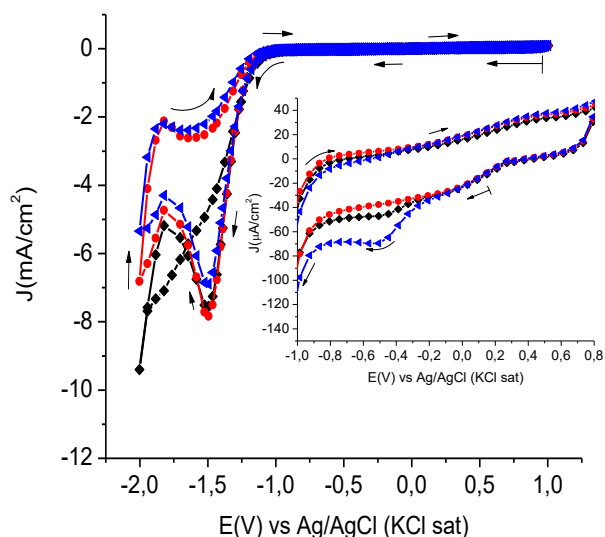


### 3.2 Estudios voltamperométricos a 20 atmósferas.

Los estudios a altas presiones se realizaron con el objeto de observar la influencia que tiene la aplicación de presiones parciales de hidrógeno sobre la carga generada en la formación de hidrógeno proveniente del medio ácido y con esto mejorar la eficiencia del proceso de reducción del dióxido de carbono. Los barridos voltamperométricos se realizaron antes y después del estudio por electrólisis. En todos los casos se activó el electrodo antes de cada voltamperometría utilizando un pulso de oxidación de 1,5 V por 15 segundos, para evitar que las burbujas quedaran adheridas a la superficie electrodo.

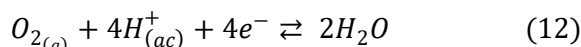
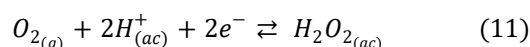
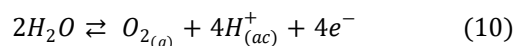
En la figura 7, se muestra la respuesta voltamperométrica

del medio electrolítico a 1 y 20 atm de nitrógeno, en la misma se observa claramente la influencia de la presión. El sistema donde se trabaja a 1 atm de nitrógeno presenta un comportamiento ya explicado anteriormente en el cual se observa el pico difusional debido a la adsorción de hidruros provenientes del ion bisulfato y el ion hidronio a -1,5 V (A), seguidamente cerca de los -1,8 V se observa la descarga de hidrógeno debido a la reducción de agua (ec. 9), facilitada como ya se dijo por el desprendimiento de burbujas lo que genera un entrecruzamiento de los barridos anódicos y catódicos. Cuando se trabaja a 20 atm de nitrógeno, el comportamiento es muy semejante al sistema a presión atmosférica en el cual las burbujas generadas por la descarga de hidrógeno quedan adheridas a la superficie electrodo (figura 3), en este caso esto se atribuye a que al ser mayor la presión externa, se hace más difícil que las burbujas se desprendan del electrodo, quedando de la misma forma adheridas.



**Fig. 7.** Respuesta voltamperométrica del electrodo de carbono sumergido en el buffer sulfato. Antes de la electrólisis a 1 atm de  $N_2$  (—●—), 20 atm de  $N_2$  (—●—) y después de la electrólisis a 20 atm de  $N_2$  (—●—).

El inserto en la figura 7, es una ampliación de la zona de -1,0 a 0,8 V en ella se puede observar un pico en el barrido catódico cerca de -0,5 V (B), el cual es atribuido a los procesos de reducción de oxígeno (ec. 11 y 12) (Humffray y Taylor, 1975, Lai y Bergel 2000). Este pico aumenta después de la electrólisis debido a la difusión del oxígeno generado en el contra electrodo producto de la descomposición del medio durante el proceso electrolítico (ec. 10).



En la figura 8, se muestra la respuesta voltamperométrica del medio electrolítico a 1 y 20 atm de hidrógeno, el comportamiento es muy similar al del sistema en atmósfera de nitrógeno. El sistema a 20 atm presenta el mismo comportamiento asociado con la formación de burbujas sobre la superficie electrodica.

El inserto en la figura 8, es una ampliación de la zona de -1,0 a 0,8 V en ella se puede observar que el pico asociado a la reducción de oxígeno no aparece en el sistema en atmósfera de hidrógeno, ni antes ni después de la electrólisis, esto podría estar atribuido, a que el oxígeno generado o el radical oxígeno generado sobre el contraelectrodo de platino durante la electrólisis (ec. 10), reacciona inmediatamente con la molécula de hidrógeno, tal como, ocurre cuando se trabaja con electrodo de platino ya que el platino es muy catalítico para la reacción de formación de agua a partir de oxígeno e hidrógeno (ec. 13) (Hanson y Boudart 1978, Niet y col 2013).

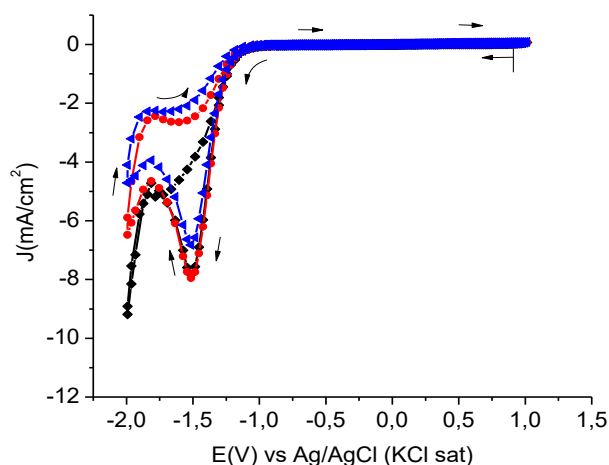
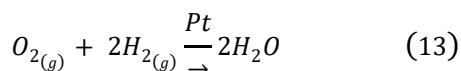


Fig. 8. Respuesta voltamperométrica del electrodo de carbón vítreo sumergido en el buffer sulfato. Antes de la electrólisis a 1 atm de H<sub>2</sub> (—●—), 20 atm de H<sub>2</sub> (—●—) y después de la electrólisis a 20 atm de H<sub>2</sub> (—●—).



En la figura 9, se muestra la respuesta voltamperométrica del medio electrolítico a 1 y 20 atm de dióxido de carbono, en la misma se puede ver un comportamiento muy interesante, en el sistema a 20 atm de dióxido de carbono se inhibe por completo la descarga de hidrógeno cerca de -1,8 V proveniente de la reducción de agua, observándose un pico perfectamente difusional, que como ya se dijo anteriormente se debe a la formación de hidruros sobre la

superficie electrodica.

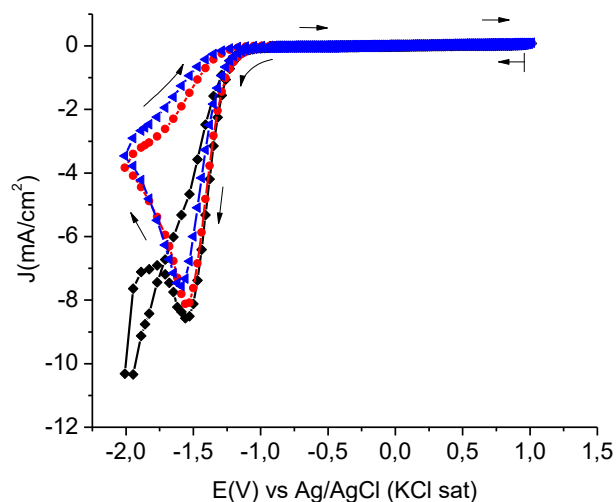


Fig. 9. Respuesta voltamperométrica del electrodo de carbón vítreo sumergido en el buffer sulfato. Antes de la electrólisis a 1 atm de CO<sub>2</sub> (—●—), 20 atm de CO<sub>2</sub> (—●—) y después de la electrólisis a 20 atm de CO<sub>2</sub> (—●—).

Esto pudiera indicar que el dióxido de carbono ocupa sitios activos del electrodo con lo que inhibe la reducción masiva de agua, lo cual concuerda con estudios previamente reportados en la literatura (Vassiliev y col., 1985, Hara y col., 1995). Particularmente, Vassiliev planteó un esquema (figura 10), para explicar cómo la ocupación de los sitios activos por la molécula de dióxido de carbono, disminuye la formación de hidrógeno cuando el sistema es sometido a 20 atm de dióxido de carbono, generando productos tales como ácido fórmico o formaldehído.

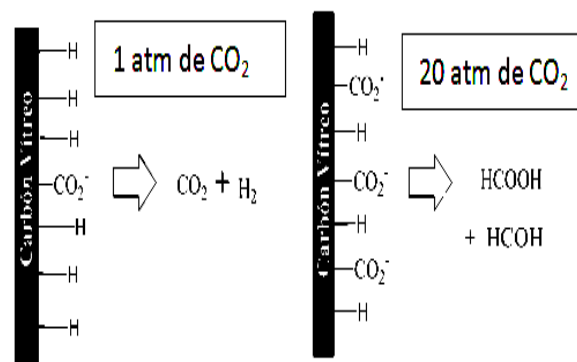
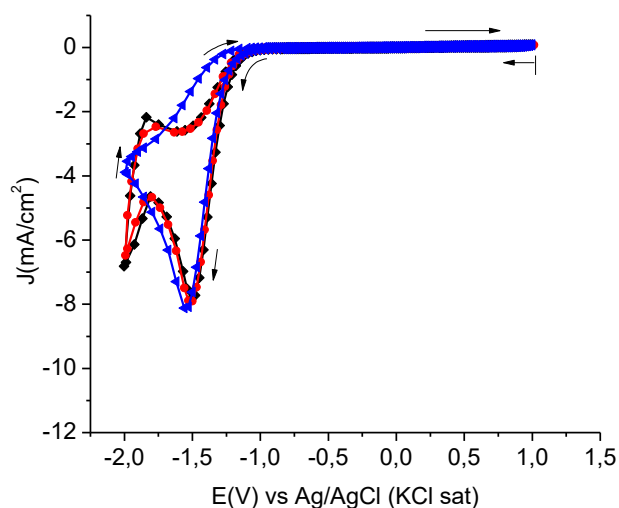


Fig. 10. Esquema para la reducción de dióxido de carbono en medio acuoso

Al realizar un análisis comparativo de los sistemas estudiados a 20 atm de nitrógeno, hidrógeno y dióxido de carbono (figura 11). Podemos observar que el pico asociado a la formación y adsorción de hidruros a -1,5 V se mantiene en todos los sistemas. En el estudio del

sistema en atmósfera de dióxido de carbono, se observa la inhibición por completo de la descarga de hidrógeno proveniente de la reducción de agua, mientras que en los otros dos sistemas en estudio (atmósfera de nitrógeno e hidrógeno), se distingue claramente a aproximadamente  $-1,8$  V. Por otro lado, al someter el sistema a 20 de hidrógeno se observa que la misma no ejerce un efecto significativo en la formación de hidruros en la superficie electródica ni en la reducción de agua. El comportamiento del sistema a 20 atm de nitrógeno e hidrógeno es fundamentalmente el mismo. Esto es atribuido a que la variación del potencial en función del tiempo (50 mV/s) fue muy rápida y no permite que se establezca una situación de equilibrio.



**Fig. 11.** Respuesta voltamperométrica del electrodo de carbón vítreo sumergido en el buffer sulfato. Antes de la electrólisis a 20 atm de N<sub>2</sub> (—■—), 20 atm de H<sub>2</sub> (—●—) y 20 atm de CO<sub>2</sub> (—▲—).

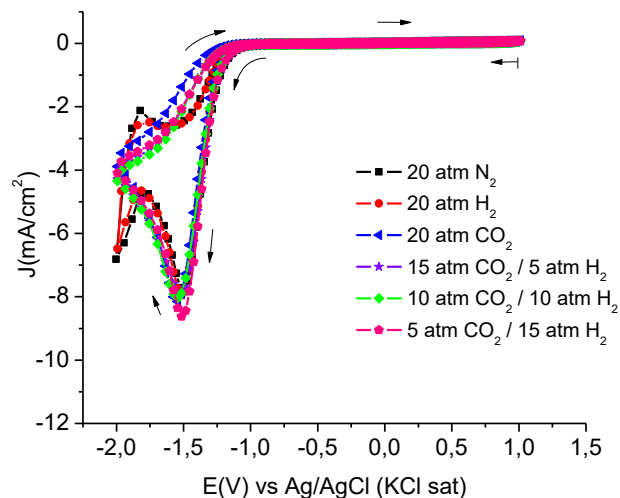
Los resultados del estudio voltamperométrico al utilizar distintas presiones parciales de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> se muestra en la figura 12, en la misma se observa como todos los sistemas con presencia de dióxido de carbono inhiben la reducción de agua cerca de los  $-1,8$  V (A) si se compara con los sistemas en ausencia de dióxido de carbono. Por otro lado, no se observa mayor diferencia en la respuesta voltamperométrica entre los sistemas cuando se trabaja con presiones parciales de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> y cuando se trabaja con el sistema a 20 atm de dióxido de carbono (figura 12).

### 3.3 Electrólisis potenciostáticas a $-1,8$ V.

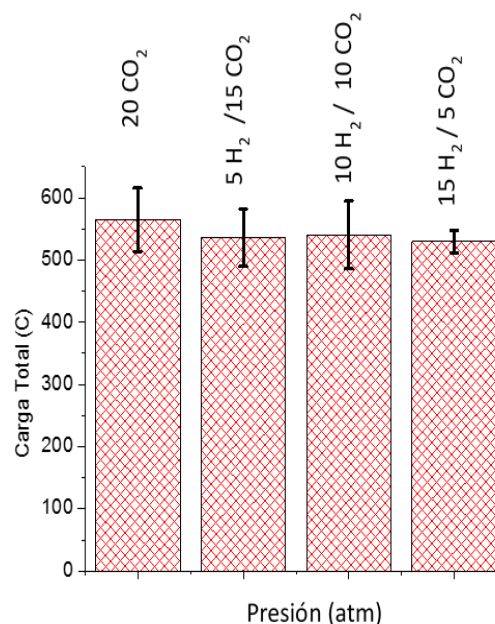
En la figura 12, se observa una superposición de todos los sistemas en estudio. En los sistemas donde el dióxido de carbono está presente, se muestra la inhibición de la descarga de hidrógeno, proveniente de la reducción de agua ( $-1,8$  V). Este hecho hace presumir que si se realizan electrólisis potenciostáticas a  $-1,8$  V es posible obtener

productos de reducción del dióxido de carbono.

En la figura 13 se muestran las cargas generadas en las electrólisis potenciostáticas a  $-1,8$  V durante 2 horas para los sistemas en presencia del dióxido de carbono.



**Fig. 12.** Superposición de la respuesta voltamperométrica del electrodo de carbón vítreo en el buffer sulfato antes de la electrólisis (20 atm).



**Fig. 13.** Cargas generadas en las electrólisis potenciostática a  $-1,8$  V

Este resultado indica que las presiones parciales de hidrógeno no ejercen un efecto significativo sobre la carga generada cuando se compara con la carga generada en el sistema en que se trabaja a 20 atm de dióxido de carbono.

En la tabla 1, se muestra las eficiencias faradaicas



obtenidas para los productos de las electrólisis a  $-1,8$  V vs (Ag/AgCl KCl sat.), en la misma se observa ácido fórmico, como único producto de la reducción de dióxido de carbono, lo que concuerda con el esquema planteado por Vassiliev y col., 1985. En las electrólisis donde el sistema se encuentra a 20 atm de dióxido de carbono se generó además hidrógeno, con una eficiencia faradaica de 45%. Por otro lado, en los sistemas donde se trabajó con presiones parciales de hidrógeno, se observa un ligero incremento de la eficiencia faradaica para la obtención de ácido fórmico. La cantidad de hidrógeno gaseoso que se genera durante estas electrólisis no se pudo medir debido

a la alta concentración del mismo en el sistema. Por lo que la diferencia antes y después de la electrólisis no puede ser detectada de forma precisa.

No obstante, en los sistemas con presiones parciales  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  las eficiencias faradaica para los productos de reducción del dióxido de carbono son muy bajas, lo que indica que las presiones parciales de hidrógeno aplicadas durante las electrólisis no son suficiente para frenar en gran medida la generación de hidrógeno gaseoso en el sistema y aumentar la reducción del dióxido de carbón

**Tabla 1:** Eficiencias faradaicas obtenidas durante las electrólisis potencioestáticas a  $-1,8$  V utilizando dióxido de carbono y presiones parciales de  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ .

Sistema Relación en Atm	% $\text{H}_2$	% $\text{HCOOH}$	Carga total (C)* $10^2$
20/0 $\text{CO}_2/\text{H}_2$	45±8	1,8±0,8	(5,6±0,5)
15/5 $\text{CO}_2/\text{H}_2$	NC	1,9±0,6	(5,3±0,5)
10/10 $\text{CO}_2/\text{H}_2$	NC	2,0±0,8	(5,4±0,5)
5/15 $\text{CO}_2/\text{H}_2$	NC	1,7±0,5	(5,2±0,2)

\*NC= no se cuantificó.

#### 4 Conclusiones

Los estudios voltamperométricos del medio electrolítico, revelan que sobre la superficie electródica de carbón vítreo se forman hidruros, generando un pico catódico alrededor de  $-1,5$  V. Por otro lado, las burbujas que se forman sobre la superficie electródica, producto de la descarga de hidrógeno, afectan drásticamente las respuestas voltamperométricas tanto en ausencia como en presencia de dióxido de carbono.

Los estudios voltamperométricos del medio electrolítico, realizados en presencia de dióxido de carbono a presión atmosférica confirman que el electrodo de carbón vítreo es capaz de reducir el dióxido de carbono a  $-1.8$  V. Por otro lado, al aplicar 20 atm de dióxido de carbono se encontró que este último inhibe la descarga de hidrógeno proveniente de la reducción de agua. Las evidencias cromatográficas revelan que se genera como único producto de reducción a 20 atm de dióxido de carbono el HCOOH con una eficiencia faradaica del 1,8%.

Los resultados de las diferentes electrólisis indican que no se genera una diferencia significativa en las cargas. Finalmente, la eficiencia faradaica hacia la formación de HCOOH en los sistemas en estudio son bajas (entre 1,7 y el 2,0 %), y no aumentan de forma importante si se

compara con la eficiencia faradaica del sistema a 20 atm de dióxido de carbono 1,8%, esto indica que las presiones parciales utilizadas en este estudio no son lo suficientemente altas para evitar por completo la descarga de hidrógeno y por ende aumentar en gran medida la eficiencia faradaica hacia la reducción del dióxido de carbono

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al CDCHTA de la Universidad de Los Andes por los recursos otorgados.

#### Conflicto de intereses:

Los autores declaran que no hay conflicto de intereses.

#### Referencias

- Atogushi T, Aramata A, Kazusaka J, Enyo M, 1991, Electrocatalytic activity of Co(II) TPP-pyridine complex modified carbon electrode for  $\text{CO}_2$  reduction. J. Electroanal. Chem, Vol 318 pp. 309-320.
- Benson E, Kubiak C, Sathrum A, Smieja J, 2009, Electrocatalytic and homogeneous approaches to

- conversion of CO<sub>2</sub> to liquid fuels. *Chem. Soc. Rev*, Vol 38 pp. 89-99.
- Bhugun I, Lexa D, Saveant J, 1994, Ultraefficient selective homogeneous catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by an iron(0) porphyrin associated with a weak Bronsted acid cocatalyst. *J. Am. Chem. Soc*, Vol 116 pp. 5015-5016.
- Bhugun I, Lexa D, Saveant J, 1996. Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide by Iron(0) porphyrins: Synergistic effect of weak Brønsted acids. *J. Am. Chem. Soc*, Vol 118 pp. 1769-1776.
- Birhanua M, Tsai M, Chena C, Kahsaya A, Zelekea T, Ibrahim K, Huang C, Liao Y, Sub W, Hwang B, 2020 Electrochemical reduction of carbon dioxide on gold-copper bimetallic nanoparticles: Effects of surface composition on selectivity. *Electrochimica Acta*, Vol 356 pp.1-9
- Brennan M, Brown O, 1972, Carbon electrodes: Part 1. Hydrogen evolution in acidic solution. *J. App. Electrochem*, Vol 2 pp. 43-49.
- Caballero M, Lozano S, Ortega B, 2017, Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra. *Revista Digital Universitaria*, Vol. 8 pp 2-12
- Chang R., College W, 2002, Química. Séptima Edición. D. F México: McGraw-Hill.
- Creutz C, 1983, Electrochemical and electrocatalytic reactions of carbon dioxide. Elsevier Scientific Publishing, Vol 2 pp. 22-28
- Devanathan M., Stachurski Z, 1964, The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determination of permeation rates. *J. Electrochem. Soc*, Vol 111 pp. 619-623.
- Elouarzaki K, Kannan V, Vishal J, Sabharwal H, Lee J, 2019, Recent trends, benchmarking, and challenges of electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> by molecular catalysts. *Adv Energy Mater*, Vol 9 pp 1-10
- Eren E, Özkaz S, 2021, Recent advances in heterogeneous catalysts for the effective electroreduction of carbon dioxide to carbon monoxide, *Journal of Power Sources*, Vol. 506 pp. 230-215.
- Eren E, Özkaz S, 2021, Recent advances in heterogeneous catalysts for the effective electroreduction of carbon dioxide to carbon monoxide, *Journal of Power Sources*, Vol 506 pp. 230-215,
- Hara K, Kudo A, Sakata T, 1995, Electrochemical reduction of carbon dioxide under high pressure on various electrodes in an aqueous electrolyte. *J. Electroanal. Chem*, Vol 391 pp 141-147.
- Hartono A, Rafiq A, Gondal S, Svendsen H, 2021, Solubility data for Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O) and Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) in Piperazine (PZ) and a new eNRTL model. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 538 pp. 1-20
- Hernández R, Rojas C, Martínez Y, Márquez O, 2011, Interacción de la Fe(II)-mesotetrakisulfato-natofenilporfirina con moléculas monocarbonadas y su relación con la reducción electroquímica de CO<sub>2</sub>. *Avances en Química*, Vol 6 pp. 69-78.
- Hori Y, Wakebe H, Tsukamoto T. Koga O, 1994, Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrodes in aqueous media. *Electrochimica Acta*, Vol 39 pp. 1833-1839
- Humffray R, Taylor A, 1975,. Electrochemical studies on glassy carbon electrodes III. Oxygen reduction in solutions of low pH (pH<10). *J. Electroanal. Chem*, Vol 64 pp. 85-94.
- Jaksic´ M, 1986, Advances in electrocatalysis for hydrogen evolution in the light of the brewer-engel valence-bond theory. *J. Mol. Catal*, Vol 38 pp. 161-202.
- Jannakoudakis A, Jannakoudakis P, Theodoridou E, 1990, Electrochemical oxidation of carbon fibres in aqueous solutions and analysis of the surface oxides. *J. Appl. Electrochem*, Vol 20 pp. 619-624.
- Jorschick H, Preuster P, Dürr S, Seidel A, Müller K, Bosmann A, Wasserscheid P, 2017, Hydrogen storage using a hot pressure swing reactor. *Energy Environ. Sci*, Vol 10 pp. 1652-1659
- Kudo A, Hara K, Sakata T, 1995, High efficiency electrochemical reduction of carbon dioxide under high pressure on a gas diffusion electrode containing Pt catalysts. *J. Electrochem. Soc*, Vol 142 pp. 57-59.
- Lai M, Bergel A, 2000, Electrochemical reduction of oxygen on glassy carbon: catalysis by catalase. *J. Electroanal. Chem*, Vol 494 pp. 30-40.
- Murray R, 1980, Chemically modified electrodes. *Acc. Chem. Res*, Vol 13 pp. 135-141.
- Peng Y, Yeh Y, Wang P, Huang C, 2013, A solar cell driven electrochemical process for the concurrent reduction of carbon dioxide and degradation of azo dye in dilute KHCO<sub>3</sub> electrolyte. *Separation and Purification Technology*, pp.1-9.
- Qiao J, Liu Y, Hong F. Zhang J, 2014, A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels. *Chem. Soc. Rev*, Vol 42 pp. 631-675
- Quinn O, Adiga P, Murthy S, Fulton J, Gutiérrez O. Stoerzinger K, 2020, Understanding the Role of Surface Heterogeneities in Electrosynthesis Reactions. *Science* Vol 23, pp. 1-12
- Ren W, Zhao C, 2020, Paths towards enhanced electrochemical CO<sub>2</sub> reduction. *National Science Review* Vol 7 pp. 7-9.
- Rojas C, 2014, Electroreducción de dióxido de carbono en presencia de iones metálicos y una porfirina de Fe<sup>2+</sup>, en condiciones de alta presión. Tesis de Maestría, Mérida (Venezuela): ULA.
- Savéant J, 2008, Molecular catalysis of electrochemical reactions. *Chem. Rev*, Vol 108 pp 2348-2378.
- Shriver, Atkins, 2008, Química Inorgánica. Cuarta Edición. México: Mc Graw Hill.

Song C, 2006, Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*, Vol.115, pp 2-32

Todoroki M, Hara K, Kudo A, Sakata T, 1995, Electrochemical reduction of high pressure CO<sub>2</sub> at Pb, Hg and In electrodes in an aqueous KHCO<sub>3</sub> solution. *J. Electroanal. Chem*, Vol 394 pp. 199-203.

Van der Hoenen M. 2013, CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion highlights. *International energy agency*, pp. 21-37.

Vassiliev Y, Bagotzky V, Osetrova N, Khazova O, Mayorova N, 1985, The mechanism and kinetics of electroreduction of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions on metals with high and moderate hydrogen overvoltages. *J. Electroanal. Chem*, Vol 189 pp. 271-294.

Whipple D, Kenis P, 2010, Prospects of CO<sub>2</sub> utilization via direct heterogeneous electrochemical reduction. *J. Phys. Chem. Lett*, Vol. 1 pp. 3451–3458


Yaashikaaa P, Kumara P, Varjanic S, Saravanand A, 2019, A review on photochemical, biochemical and electrochemical transformation of CO<sub>2</sub> into value-added products. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* Vol. 33 pp. 131–147

Zeng K, Zhang D, 2010, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science* Vol 36 pp. 307–326

**Recibido:** 12 de noviembre de 2021

**Aceptado:** 10 de marzo de 2022

**Jesús De Sousa:** Msc. En *Electroquímica Fundamental y Aplicada*, Universidad de los Andes (ULA). Miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias, ULA, Mérida-Venezuela. Correo electrónico: jalejandrosousa@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-7948-8162>

**Yris Martínez:** Dra. en *Química Aplicada* mención *Electroquímica*, Universidad de los Andes (ULA). Miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias, ULA, Mérida-Venezuela. Correo electrónico: [ymartin62@gmail.com](mailto:ymartin62@gmail.com)

 <https://orcid.org/0000-0003-4479-0318>

**Ricardo Hernández:** PhD en *Fisicoquímica* Universidad de Gales (UK). Msc. en *Química Aplicada* mención *Electroquímica*, Universidad de los Andes (ULA). Miembro del personal docente y de investigación de la Facultad de Ciencias, ULA, Mérida-Venezuela. Correo electrónico: rmhrula@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-3295-914X>

**Carlos Rojas:** Msc. en *Electroquímica Fundamental y Aplicada*, Universidad de los Andes (ULA). Mérida-Venezuela. Correo electrónico: cacarroz@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0003-0470-4761>

**Keymar Useche:** Lic. En *Química* Universidad de los Andes (ULA). Mérida-Venezuela. Correo electrónico: keymar1991@hotmail.com

 <https://orcid.org/0000-0003-0415-0746>

